

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局(43) 国際公開日  
2002年7月11日 (11.07.2002)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 02/054511 A1

(51) 国際特許分類<sup>7</sup>: H01M 4/58, 4/02, 10/40

(21) 国際出願番号: PCT/JP01/10559

(22) 国際出願日: 2001年12月3日 (03.12.2001)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:  
特願2000-397666  
2000年12月27日 (27.12.2000) JP

(71) 出願人(米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府門真市大字門真1006番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および  
(75) 発明者/出願人(米国についてのみ): 永山雅敏

(NAGAYAMA, Masatoshi) [JP/JP]; 〒573-0066 大阪府枚方市伊加賀西町3-27 Osaka (JP). 芳澤浩司 (YOSHIZAWA, Hiroshi) [JP/JP]; 〒573-0151 大阪府枚方市藤阪北町22-5-506 Osaka (JP). 有元真司 (ARIMOTO, Shinji) [JP/JP]; 〒536-0004 大阪府大阪市城東区今福西1-15-30-917 Osaka (JP).

(74) 代理人: 石井和郎, 外 (ISHII, Kazuo et al.); 〒541-0041 大阪府大阪市中央区北浜2丁目3番6号 北浜山本ビル Osaka (JP).

(81) 指定国(国内): CN, JP, KR, US.

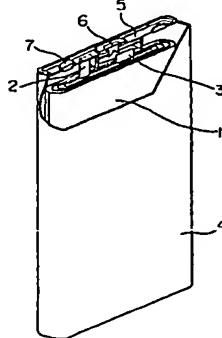
添付公開書類:  
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイドスノート」を参照。



(54) Title: POSITIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR NONAQUEOUS ELECTROLYTE SECONDARY CELL AND CELL USING THE SAME

(54) 発明の名称: 非水電解質二次電池用正極活性物質およびそれを用いた電池



(57) Abstract: A positive electrode active material for a nonaqueous electrolyte secondary cell which comprises a composite oxide having the formula (1):  $(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)_a(\text{Co}_{1-y}\text{M}_y)_b\text{O}_c$  being obtained by substituting a part of lithium and a part of cobalt in the crystal structure of  $\text{LiCoO}_c$  with an element M, wherein the element M is at least one selected from the group of Al, Cu, Zn, Mg, Ca, Ba and Sr, and  $0.02 \leq x + y \leq 0.15$ ,  $0.90 \leq a/b \leq 1.10$ , and  $1.8 \leq c \leq 2.2$  are satisfied.

WO 02/054511 A1

/締葉有/



## (57) 要約:

$\text{LiCoO}_2$  の結晶構造においてリチウムの一部およびコバルトの一部を元素 M で置換した一般式 (1) :  $(\text{Li}_{1-x}\text{M}_x)_a(\text{Co}_{1-y}\text{M}_y)_b\text{O}_c$  で表される複合酸化物からなり、元素 M は、 Al、 Cu、 Zn、 Mg、 Ca、 Ba および Sr よりなる群から選ばれた少なくとも 1 種であり、  $0.02 \leq x + y \leq 0.15$ 、  $0.90 \leq a/b \leq 1.10$ 、 および  $1.8 \leq c \leq 2.2$  を満たす非水電解質二次電池用正極活物質を提供する。

## 明 細 書

## 非水電解質二次電池用正極活物質およびそれを用いた電池

## 技術分野

本発明は、非水電解質二次電池用正極活物質ならびに携帯情報端末、携帯電子機器、家庭用小型電力貯蔵装置、モーターを動力源とする自動二輪車、電気自動車、ハイブリッド電気自動車等に用いられる非水電解質二次電池に関する。

## 背景技術

近年、各分野で利用されている非水電解質二次電池は、起電力が高く、高エネルギー密度である。非水電解質二次電池の正極活物質には、主にコバルト酸リチウム（LiCoO<sub>2</sub>）が用いられている。この物質は、リチウムに対し 4 V 以上の高い酸化還元電位を有する。

上記正極活物質は、充放電により、膨張・収縮を繰り返す。この際、正極活物質は、歪、構造破壊、微粉化を生じるため、充放電サイクルに伴い放電容量が低下するという問題がある。この問題を解決するために、コバルトの一部を他の元素で置換することにより、結晶格子の安定化を図り、サイクル特性を改善する試みがなされている。

例えば、特開平 5-242891 号公報、特開平 6-168722 号公報および特開平 11-7958 号公報は、活物質のコバルトの一部を他の元素で置換することにより、電池のサイクル特性や安全性が向上すると述べている。しかし、コバルトの一部を他の元素で置換した場合、サイクル特性は向上するが、充放電サイクルを繰り返すことにより、常に電池の厚みが大きくなる。角型電池やラミネート型電池では、ケ

スの強度が弱いため、電池の厚みの増加に対処する必要がある。

一方、特開平7-226201号公報は、活物質のリチウムの一部を他の元素で置換した場合の効果を述べている。しかし、この場合も同様に、充放電サイクルを繰り返すことにより、除々に電池の厚みが大きくなる。

電池の厚みの増加の原因は明らかではないが、活物質の結晶構造における前記他の元素とコバルトからなる金属酸化物層と、リチウムからなる層との相互作用が弱いためと推察される。充放電サイクルを繰り返すと、これらの層間の歪が増加し、結晶格子が膨張すると考えられる。

このように従来の正極活物質は、充放電サイクルを繰り返すことにより、歪、構造破壊、微粉化を生じるため、電池の厚みが大きくなり、放電容量が低下するという欠点を有する。また、その結果、充放電初期には、電池の熱安定性は高いが、充放電サイクルを繰り返した後では、正極活物質の構造が不安定になり、熱安定性が不充分になるという欠点も有する。

### 発明の開示

本発明は、上記問題を解決するものであり、正極活物質の改良により、充放電サイクルの繰り返しによる電池の厚みの増加を抑制し、電池の放電容量と熱安定性を維持させることを目的とする。

すなわち、本発明は、 $LiCoO_2$ の結晶構造においてリチウムの一部およびコバルトの一部を元素Mで置換した一般式(1)：



で表される複合酸化物からなり、元素Mは、Al、Cu、Zn、Mg、Ca、BaおよびSrよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、 $0.02 \leq x + y \leq 0.15$ 、 $0.90 \leq a/b \leq 1.10$ および

1.  $8 \leq c \leq 2.2$  を満たす非水電解質二次電池用正極活物質に関する。

前記複合酸化物は、空間群  $R\bar{3}-m$  の  $\alpha-\text{NaFeO}_2$  型層状構造を有することが好ましい。

前記複合酸化物の平均粒子径は、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$  であることが好ましい。

前記複合酸化物の比表面積は、 $0.3 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$  であることが好ましい。

本発明は、また、上記正極活物質からなる正極と、金属リチウムまたはリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池に関する。

#### 図面の簡単な説明

図1は、本発明の実施例にかかる角型電池の一部を切り欠いた斜視図である。

#### 発明を実施するための最良の形態

本発明の正極活物質は、 $\text{LiCoO}_2$  の結晶構造においてリチウムの一部およびコバルトの一部を元素Mで置換した一般式(1)：



で表される複合酸化物からなり、元素Mは、Al、Cu、Zn、Mg、Ca、BaおよびSrよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、 $0.02 \leq x+y \leq 0.15$ 、 $0.90 \leq a/b \leq 1.10$  および  $1.8 \leq c \leq 2.2$  を満たす。

リチウムの一部およびコバルトの一部を元素Mで置換することにより、元素Mとコバルトからなる金属酸化物層と、元素Mとリチウムからなる層との結合力が強化される。その結果、充放電サイクルの繰り返しによる層間の歪の増加および結晶格子の膨張が抑制される。この活物質を用

いることにより、充放電サイクルの繰り返しによる厚みの増加が抑制され、サイクル寿命が改善された、高い熱安定性を有する電池を得ることができる。

なお、上記従来の正極活物質は、 $LiCoO_2$ 中のリチウムとコバルトのいずれか一方のみを他の元素で置換したものであるため、結晶を構成する層間の歪の増加および結晶格子の膨張を抑制することができないと考えられる。

一般式（1）において、元素Mの量を示す $x + y$ が0.15をこえる場合、正極活物質の構造はさらに安定化するが、電池容量の低下が大きくなる。また、 $x + y$ が0.02未満では、正極活物質の構造を安定化させることができない。また、活物質の構造安定化と電池容量の維持を両立させる観点から、 $0.002 \leq x \leq 0.08$ 、

$0.018 \leq y \leq 0.148$ であることが好ましい。 $x$ が小さすぎる場合または大きすぎる場合、元素Mとコバルトからなる金属酸化物層と、元素Mとリチウムからなる層との結合力を充分に強化することができない。

次に、式（1）で表される複合酸化物の合成法について述べる。

まず、コバルトの原料と元素Mの原料を含む溶液を調製する。溶液に含まれるCoとMのモル比は $1 - y : y$ とする。コバルトの原料および元素Mの原料には、後述のものを限定なく用いることができるが、ここでは硫酸塩が好ましい。この溶液中に、pHを制御しながらアルカリ水溶液を連続的に滴下し、コバルト水酸化物と元素Mの水酸化物との共沈物（以下、これを前駆体と呼ぶ。）を析出させる。

次に、前記前駆体に、リチウムの原料と元素Mの原料を、LiとMのモル比が $1 - x : x$ になるように混合する。このとき、前駆体に含まれるCoとMの総モル数と、原料に含まれるLiとMの総モル数とをほぼ

同じにする。次いで、得られた混合物を焼成することにより、所望の複合酸化物を得ることができる。

得られた複合酸化物は、以下の理由により、 $\text{LiCoO}_2$ の結晶構造においてリチウムの一部およびコバルトの一部を元素Mで置換した構造を有する。

第一に、前駆体として合成された水酸化物において、コバルトおよび元素Mは、水酸基を配位子とする6配位構造を有する。従って、これらの水酸化物は、6配位構造を反映して、すべて $\text{LiCoO}_2$ のコバルトのサイトに配置される。

第二に、前駆体に混合する原料に含まれるLiとMの総モル数を、前駆体に含まれているコバルトとMの総モル数と、ほぼ同じにしていることから、後に加えた元素Mは、すべて $\text{LiCoO}_2$ のリチウムのサイトに配置されることになる。

これらの事実は、得られた複合酸化物の結晶構造をリートベルト解析することにより、確認することができる。また、得られた複合酸化物が、 $\text{LiCoO}_2$ と同じく、空間群 $R\ 3-m$ の $\alpha-\text{NaFeO}_2$ 型層状構造を有することを確認することができる。

前記複合酸化物の平均粒子径は、電極反応を安定化させる観点から、 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ であることが好ましい。平均粒子径が $5 \mu\text{m}$ 未満の場合、正極上でのガス発生量が多くなり、サイクル特性が劣化する。また、平均粒子径が $20 \mu\text{m}$ をこえると、高負荷特性や電池容量が低下する。

前記複合酸化物の比表面積は、電極反応を安定化させる観点から、 $0.3 \sim 1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ であることが好ましい。比表面積が $0.3 \text{ m}^2/\text{g}$ 未満の場合、高負荷特性や電池容量が低下し、 $1.2 \text{ m}^2/\text{g}$ をこえる場合、正極上でのガス発生量が多くなり、サイクル特性が劣化する。

複合酸化物の合成に用いるコバルトの原料には、塩基性炭酸コバルト、

水酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、酸化コバルト、弗化コバルト等を用いることができる。

複合酸化物の合成に用いる元素Mの原料には、以下を用いることができる。

元素MがA1の場合、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、酸化アルミニウム、フッ化アルミニウム、硫酸アルミニウム等を用いることができる。

元素MがCuの場合、酸化銅、硫酸銅、炭酸銅、酢酸銅、蔥酸銅、塩化銅、硫化銅等を用いることができる。

元素MがZnの場合、酸化亜鉛、酢酸亜鉛、塩化亜鉛、フッ化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、硫化亜鉛等を用いることができる。

元素MがMgの場合、酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、フッ化マグネシウム、硝酸マグネシウム、硫酸マグネシウム、酢酸マグネシウム、蔥酸マグネシウム、硫化マグネシウム、水酸化マグネシウム等を用いることができる。

元素MがCaの場合、酸化カルシウム、塩化カルシウム、炭酸カルシウム、フッ化カルシウム、硝酸カルシウム、硫酸カルシウム、硫化カルシウム、水酸化カルシウム等を用いることができる。

元素MがBaの場合、酸化バリウム、塩化バリウム、炭酸バリウム、フッ化バリウム、蔥酸バリウム、硝酸バリウム、硫酸バリウム、硫化バリウム等を用いることができる。

元素MがSrの場合、酸化ストロンチウム、塩化ストロンチウム、炭酸ストロンチウム、蔥酸ストロンチウム、フッ化ストロンチウム、硫酸ストロンチウム、硝酸ストロンチウム、水酸化ストロンチウム、硫化ストロンチウム等を用いることができる。

複合酸化物の合成に用いるリチウムの原料には、炭酸リチウム、水酸

化リチウム、硝酸リチウム、硫酸リチウム、酸化リチウム等を用いることができる。

上記正極活物質からなる正極と、負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池は、充放電サイクルの繰り返しによる厚みの増加が抑制され、放電容量と熱安定性を長期にわたって維持できる。

負極材料には、金属リチウム、リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料を用いる。リチウムを吸蔵・放出することが可能な材料としては、合金材料、熱分解炭素類、ピッチコークス、ニードルコークス、石油コークスのようなコークス類、グラファイト類、ガラス状炭素類、フェノール樹脂、フラン樹脂等を適当な温度で焼成した有機高分子化合物焼成体、炭素纖維、活性炭、ポリアセチレン、ポリピロール、ポリアセン等のポリマー、 $Li_4Mn_5O_{12}$ 等のリチウム含有遷移金属酸化物、 $TiS_2$ 等のリチウム含有遷移金属硫化物などが挙げられる。

非水電解質は、非水溶媒にリチウム塩を溶解させて調製する。

非水溶媒には、公知の材料および添加剤を用いることができる。なかでもエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネートなどの環状カーボネート類と、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジプロピルカーボネートなどの非環状カーボネート類との混合溶媒、環状カーボネートと非環状カーボネートとギ酸メチル、酢酸メチル、プロピオン酸メチル、プロピオン酸エチルなどの脂肪族カルボン酸エステル類との混合溶媒が好ましい。

リチウム塩には、 $LiClO_4$ 、 $LiAsF_6$ 、 $LiPF_6$ 、 $LiBF_4$ 、 $LiCF_3SO_3$ 、 $LiN(CF_3SO_3)_2$ 、 $(C_2F_5SO_3)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_3)_2$ 、 $LiN(C_2F_5SO_3)_2$ 、 $LiN(CF_3SO_3)_2$ 、 $(C_4F_9SO_3)_2$ 等を用いることができる。これらは

単独で用いてもよく、2種以上を組み合わせて用いることもできる。

正極は、例えば、正極活物質、結着剤および導電剤からなる正極合剤を調製し、これを集電体に塗工して得ることができる。また、負極は、例えば、負極材料および結着剤からなる負極合剤を調製し、これを集電体に塗工して得ることができる。

負極用結着剤には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでも用いることができる。これらの材料は、単独又は混合物として用いることができる。なかでもスチレンブタジエンゴム、ポリフッ化ビニリデン、エチレンーアクリル酸共重合体またはそのNaイオン架橋体、エチレンーメタクリル酸共重合体またはそのNaイオン架橋体、エチレンーアクリル酸メチル共重合体またはそのNaイオン架橋体、エチレンーメタクリル酸メチル共重合体またはそのNaイオン架橋体などが好ましい。

負極用導電剤には、人造黒鉛、アセチレンブラック、炭素纖維等を用いることができる。導電剤量は、負極材料に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。負極材料自身が電子伝導性を有する場合、導電剤を添加しない場合もある。

負極用集電体は、銅あるいは銅合金からなることが好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、集電体表面には凹凸を付けることが望ましい。集電体には、金属フォイル、フィルム、シート、ネット；パンチングメタル；金属ラス体；導電性の多孔質体、発泡体、織布、不織布などが用いられる。集電体の厚さは、特に限定されないが、1～500μmである。

正極用導電剤には、人造黒鉛、アセチレンブラック等を用いることができる。導電剤量は、特に限定されないが、正極活物質に対して1～50重量%が好ましく、特に1～30重量%が好ましい。カーボンやグラファイトの場合、2～15重量%が特に好ましい。

正極用結着剤には、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂のいずれでも用いることができる。これらの材料は、単独又は混合物として用いることができる。なかでも好ましい材料は、ポリフッ化ビニリデン、ポリテトラフルオロエチレンである。

正極用集電体は、アルミニウムあるいはアルミニウム合金からなることが好ましい。これらの材料の表面を酸化して用いることもできる。また、集電体表面に凹凸を付けることが望ましい。集電体には、金属フォイル、フィルム、シート、ネット；パンチングメタル；金属ラス体；導電性の多孔質体、発泡体、織布、不織布などが用いられる。集電体の厚さは、特に限定されないが、 $1 \sim 500 \mu\text{m}$ である。

電極合剤には、導電剤や結着剤の他に、フィラーその他の各種添加剤を用いることができる。フィラーの量は、特に限定されないが、電極合剤中 $0 \sim 30$ 重量%が好ましい。

本発明で用いるセパレータとしては、大きなイオン透過度、所定の機械的強度および絶縁性を有する微多孔性薄膜や不織布が好ましい。セパレータは、一定温度以上で孔を閉塞し、抵抗をあげる機能を持つことが好ましい。セパレータの孔径は、電極より脱離した活物質、結着剤、導電剤が透過しない範囲であることが望ましく、例えば $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ である。セパレータの厚さは、一般に $10 \sim 300 \mu\text{m}$ である。セパレータの空隙率は、一般に $30 \sim 80\%$ である。

ポリマー材料に、液状の非水電解質を保持させたゲルを正極合剤や負極合剤に含ませてもよい。また、このようなゲルからなる多孔性のセパレータを正極および負極と一体化した電池を構成することもできる。前記ポリマー材料には、例えば、フッ化ビニリデンとヘキサフルオロプロピレンの共重合体が好ましい。

次に、本発明を実施例に基づいて具体的に説明する。ここでは角型電

池を用いて説明を行うが、電池の形状はこれに限定されない。本発明は、コイン型、ボタン型、シート型、積層型、円筒型、偏平型にも適用できる。また、本発明は、電気自動車等に用いる大型電池にも適用できる。

### 実施例 1

#### (i) 正極の作製

組成式  $(Li_{0.95}Al_{0.05})_x(Co_{0.9}Al_{0.1})_yO_2$  を有する正極活物質を、以下のように合成した。

0.9 mol 1/1 の濃度で硫酸コバルトを含み、0.1 mol 1/1 の濃度で硫酸アルミニウムを含む水溶液を調製した。この水溶液の pH が 1.0 ~ 1.3 になるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら各材料を反応槽に連続供給し、水酸化物  $(Co_{0.9}Al_{0.1})_x(OH)_y$  からなる前駆体を合成した。

得られた前駆体と、炭酸リチウムと、水酸化アルミニウムとを、前駆体中のコバルトとアルミニウムの合計量と、炭酸リチウム中のリチウム量と、水酸化アルミニウム中のアルミニウム量とのモル比が、

1 : 0.95 : 0.05 になるように混合した。この混合物を 600°C で仮焼成した後、粉碎し、次いで 900°C で再度焼成し、粉碎、分級し、正極活物質とした。尚、焼成時間は各々 10 時間で、焼成は空気中で行った。

得られた正極活物質 100 重量部と、導電剤としてアセチレンブランク 3 重量部と、結着剤としてポリ四フッ化エチレン 7 重量部とを混合し、さらに、濃度 1 重量% のカルボキシメチルセルロース水溶液 100 重量部を加え、攪拌混合し、ペースト状の正極合剤を得た。

この正極合剤を厚さ 20  $\mu m$  のアルミニウム箔の集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、所定寸法に裁断して、正極とした。

### (ii) 負極の作製

平均粒子径が約 $20\text{ }\mu\text{m}$ になるように粉碎、分級した鱗片状黒鉛 $100$ 重量部と、結着剤としてスチレン／ブタジエンゴム $3$ 重量部とを混合し、さらに、濃度 $1$ 重量%のカルボキシメチルセルロース水溶液 $100$ 重量部を加え、攪拌混合し、ペースト状の負極合剤を得た。

この負極合剤を厚さ $15\text{ }\mu\text{m}$ の銅箔の集電体の両面に塗布し、乾燥後、圧延し、所定寸法に裁断して、負極とした。

### (iii) 電池の作製

図 $1$ に、本実施例で作製した角型非水電解質二次電池（幅 $34\text{ mm}$ 、高さ $50\text{ mm}$ ）の一部を切り欠いた斜視図を示す。図に示すように、セパレータを介して、上記正極と負極とを渦巻状に捲回し、極板群 $1$ を構成した。正極と負極には、それぞれアルミニウム製正極リード $2$ およびニッケル製負極リード $3$ を溶接した。極板群 $1$ の上部にポリエチレン樹脂製絶縁リングを装着し、アルミニウム製電池ケース $4$ 内に収容した。なお、絶縁リングは図示されていない。正極リード $2$ の他端をアルミニウム製封口板 $5$ にスポット溶接し、負極リード $3$ の他端は封口板 $5$ の中心部にあるニッケル製負極端子 $6$ の下部にスポット溶接した。電池ケース $4$ の開口端部を封口板 $5$ とレーザ溶接し、所定量の非水電解質を注入口から注入した。最後に注入口をアルミニウム製の封栓 $7$ で塞ぎ、レーザーで溶接し、電池を完成了。

なお、セパレータには、厚さ $25\text{ }\mu\text{m}$ の微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。また、非水電解質には、エチレンカーボネートとエチルメチルカーボネートとの体積比 $1:3$ の混合溶媒に $1.0\text{ mol/l}$ の濃度で $\text{LiPF}_6$ を溶解したものを用いた。

このようにして作製した電池を本発明の電池 $1\text{ A}$ とした。

### 実施例 2

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸銅を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸銅を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、正極活物質

( $\text{Li}_{0.95}\text{Cu}_{0.05}$ ) ( $\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 2 A を作製した。

### 実施例 3

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸亜鉛を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに酸化亜鉛を用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、正極活物質

( $\text{Li}_{0.95}\text{Zn}_{0.05}$ ) ( $\text{Co}_{0.9}\text{Zn}_{0.1}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 3 A を作製した。

### 実施例 4

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸マグネシウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに塩基性炭酸マグネシウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、正極活物質

( $\text{Li}_{0.95}\text{Mg}_{0.05}$ ) ( $\text{Co}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 4 A を作製した。

### 実施例 5

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸カルシウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸カルシウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、正極活物質 ( $\text{Li}_{0.95}\text{Ca}_{0.05}$ ) ( $\text{Co}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 5 A を作製した。

### 実施例 6

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸バリウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、正極活物質 ( $\text{Li}_{0.95}\text{Ba}_{0.05}$ ) ( $\text{Co}_{0.9}\text{Ba}_{0.1}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 6 A を作製した。

### 実施例 7

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸ストロンチウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸ストロンチウムを用いたこと以外、実施例 1 と同様にして、正極活物質 ( $\text{Li}_{0.95}\text{Sr}_{0.05}$ ) ( $\text{Co}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 7 A を作製した。

## 実施例 8

0. 99 mol / l の濃度で硫酸コバルトを含み、  
0. 01 mol / l の濃度で硫酸アルミニウムを含む水溶液を調製した。  
この水溶液の pH が 10 ~ 13 になるように水酸化ナトリウム水溶液を  
滴下しながら各材料を反応槽に連続供給し、水酸化物  
(Co<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>) (OH)<sub>2</sub> からなる前駆体を合成した。  
得られた前駆体と、炭酸リチウムと、水酸化アルミニウムとを、前駆  
体中のコバルトとアルミニウムの合計量と、炭酸リチウム中のリチウム  
量と、水酸化アルミニウム中のアルミニウム量とのモル比が、  
1 : 0. 99 : 0. 01 になるように混合したこと以外、実施例 1 と同  
様にして、正極活物質 (Li<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>) (Co<sub>0.99</sub>Al<sub>0.01</sub>) O<sub>2</sub> を得、これ  
を用いて電池 1 A と同様の電池 8 A を作製した。

## 実施例 9

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸銅を用いたこと以外、実施例 8 と同  
様にして、水酸化物 (Co<sub>0.99</sub>Cu<sub>0.01</sub>) (OH)<sub>2</sub> からなる前駆体を合成し  
た。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸銅を用  
いたこと以外、実施例 8 と同様にして、正極活物質  
(Li<sub>0.99</sub>Cu<sub>0.01</sub>) (Co<sub>0.99</sub>Cu<sub>0.01</sub>) O<sub>2</sub> を得、これを用いて電池 1 A と同  
様の電池 9 A を作製した。

## 実施例 10

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸亜鉛を用いたこと以外、実施例 8 と  
同様にして、水酸化物 (Co<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>) (OH)<sub>2</sub> からなる前駆体を合成

した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに酸化亜鉛を用いたこと以外、実施例 8 と同様にして、正極活物質  
(Li<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>) (Co<sub>0.99</sub>Zn<sub>0.01</sub>) O<sub>2</sub>を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 10 A を作製した。

### 実施例 1 1

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸マグネシウムを用いたこと以外、実施例 8 と同様にして、水酸化物 (Co<sub>0.99</sub>Mg<sub>0.01</sub>) (OH)<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに塩基性炭酸マグネシウムを用いたこと以外、実施例 8 と同様にして、正極活物質  
(Li<sub>0.99</sub>Mg<sub>0.01</sub>) (Co<sub>0.99</sub>Mg<sub>0.01</sub>) O<sub>2</sub>を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 11 A を作製した。

### 実施例 1 2

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸カルシウムを用いたこと以外、実施例 8 と同様にして、水酸化物 (Co<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>) (OH)<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸カルシウムを用いたこと以外、実施例 8 と同様にして、正極活物質  
(Li<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>) (Co<sub>0.99</sub>Ca<sub>0.01</sub>) O<sub>2</sub>を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 12 A を作製した。

### 実施例 1 3

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例

8と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸バリウムを用いたこと以外、実施例8と同様にして、正極活物質 ( $\text{Li}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}$ ) ( $\text{Co}_{0.99}\text{Ba}_{0.01}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池1Aと同様の電池13Aを作製した。

#### 実施例14

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸ストロンチウムを用いたこと以外、実施例8と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸ストロンチウムを用いたこと以外、実施例8と同様にして、正極活物質 ( $\text{Li}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}$ ) ( $\text{Co}_{0.99}\text{Sr}_{0.01}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池1Aと同様の電池14Aを作製した。

#### 実施例15

0.95mol/lの濃度で硫酸コバルトを含み、0.05mol/lの濃度で硫酸アルミニウムを含む水溶液を調製した。この水溶液のpHが10~13になるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら各材料を反応槽に連続供給し、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.95}\text{Al}_{0.05}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

得られた前駆体と、炭酸リチウムと、水酸化アルミニウムとを、前駆体中のコバルトとアルミニウムの合計量と、炭酸リチウム中のリチウム量と、水酸化アルミニウム中のアルミニウム量とのモル比が、1:0.97:0.03になるように混合したこと以外、実施例1と同

様にして、正極活物質  $(Li_{0.97}Al_{0.03})(Co_{0.95}Al_{0.05})O_2$  を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 1.5 A を作製した。

### 実施例 1 6

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸銅を用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、水酸化物  $(Co_{0.95}Cu_{0.05})(OH)_2$  からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸銅を用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、正極活物質  $(Li_{0.97}Cu_{0.03})(Co_{0.95}Cu_{0.05})O_2$  を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 1.6 A を作製した。

### 実施例 1 7

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸亜鉛を用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、水酸化物  $(Co_{0.95}Zn_{0.05})(OH)_2$  からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに酸化亜鉛を用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、正極活物質  $(Li_{0.97}Zn_{0.03})(Co_{0.95}Zn_{0.05})O_2$  を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 1.7 A を作製した。

### 実施例 1 8

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸マグネシウムを用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、水酸化物  $(Co_{0.95}Mg_{0.05})(OH)_2$  からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに塩基性炭酸

マグネシウムを用いたこと以外、実施例 15 と同様にして、正極活物質  
(Li<sub>0.97</sub>Mg<sub>0.03</sub>) (Co<sub>0.95</sub>Mg<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>を得、これを用いて電池 1 A と同  
様の電池 18 A を作製した。

#### 実施例 19

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸カルシウムを用いたこと以外、実施  
例 15 と同様にして、水酸化物 (Co<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>) (OH)<sub>2</sub>からなる前駆  
体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸カルシ  
ウムを用いたこと以外、実施例 15 と同様にして、正極活物質  
(Li<sub>0.97</sub>Ca<sub>0.03</sub>) (Co<sub>0.95</sub>Ca<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>を得、これを用いて電池 1 A と同  
様の電池 19 A を作製した。

#### 実施例 20

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸バリウムを用いたこと以外、実施例  
15 と同様にして、水酸化物 (Co<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>) (OH)<sub>2</sub>からなる前駆体  
を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸バリウ  
ムを用いたこと以外、実施例 15 と同様にして、正極活物質  
(Li<sub>0.97</sub>Ba<sub>0.03</sub>) (Co<sub>0.95</sub>Ba<sub>0.05</sub>)O<sub>2</sub>を得、これを用いて電池 1 A と同  
様の電池 20 A を作製した。

#### 実施例 21

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸ストロンチウムを用いたこと以外、  
実施例 15 と同様にして、水酸化物 (Co<sub>0.95</sub>Sr<sub>0.05</sub>) (OH)<sub>2</sub>からなる  
前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用い、水酸化アルミニウムの代わりに炭酸ストロンチウムを用いたこと以外、実施例 1 5 と同様にして、正極活物質  $(Li_{0.97}Sr_{0.03}) (Co_{0.95}Sr_{0.05})O_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 2 1 A を作製した。

### 比較例 1

0. 8 5 mol / l の濃度で硫酸コバルトを含み、0. 1 5 mol / l の濃度で硫酸アルミニウムを含む水溶液を調製した。この水溶液の pH が 1 0 ~ 1 3 になるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら各材料を反応槽に連続供給し、水酸化物  $(Co_{0.85}Al_{0.15}) (OH)_2$  からなる前駆体を合成した。得られた前駆体と、炭酸リチウムとを、前駆体中のコバルトとアルミニウムの合計量と、炭酸リチウム中のリチウム量とのモル比が、1 : 1 になるように混合した。この混合物を 6 0 0 ℃ で仮焼成した後、粉碎し、次に 9 0 0 ℃ で再度焼成し、粉碎、分級し、正極活物質である  $Li (Co_{0.85}Al_{0.15}) O_2$ を得た。尚、焼成時間は各々 1 0 時間で、焼成は空气中で行った。

得られた正極活物質を用いて電池 1 A と同様の電池 1 B を作製した。

### 比較例 2

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸銅を用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、水酸化物  $(Co_{0.85}Cu_{0.15}) (OH)_2$  からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、正極活物質  $Li (Co_{0.85}Cu_{0.15}) O_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 2 B を作製した。

### 比較例 3

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸亜鉛を用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.85}\text{Zn}_{0.15}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、正極活性物質  $\text{Li}(\text{Co}_{0.85}\text{Zn}_{0.15})\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 3 B を作製した。

### 比較例 4

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸マグネシウムを用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、正極活性物質  $\text{Li}(\text{Co}_{0.85}\text{Mg}_{0.15})\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 4 B を作製した。

### 比較例 5

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸カルシウムを用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}$ ) ( $\text{OH}$ )<sub>2</sub>からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用いたこと以外、比較例 1 と同様にして、正極活性物質  $\text{Li}(\text{Co}_{0.85}\text{Ca}_{0.15})\text{O}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 5 B を作製した。

### 比較例 6

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸バリウムを用いたこと以外、比較例1と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}$ )  $(\text{OH})_2$  からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用いたこと以外、比較例1と同様にして、正極活性物質Li ( $\text{Co}_{0.85}\text{Ba}_{0.15}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池1Aと同様の電池6Bを作製した。

### 比較例7

硫酸アルミニウムの代わりに硫酸ストロンチウムを用いたこと以外、比較例1と同様にして、水酸化物 ( $\text{Co}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}$ )  $(\text{OH})_2$  からなる前駆体を合成した。

また、前記前駆体を用いたこと以外、比較例1と同様にして、正極活性物質Li ( $\text{Co}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}$ )  $\text{O}_2$ を得、これを用いて電池1Aと同様の電池7Bを作製した。

### 比較例8

硫酸コバルト水溶液を調製した。この水溶液のpHが10～13になるように水酸化ナトリウム水溶液を滴下しながら材料を反応槽に連続供給し、水酸化コバルトからなる前駆体を合成した。

得られた前駆体と、炭酸リチウムと、硫酸アルミニウムとを、前駆体中のコバルト量と、炭酸リチウム中のリチウム量と、硫酸アルミニウム中のアルミニウム量とのモル比が、1:0.85:0.15になるよう混合した。この混合物を600℃で仮焼成した後、粉碎し、次に900℃で再度焼成し、粉碎、分級し、正極活性物質である

( $\text{Li}_{0.85}\text{Al}_{0.15}$ )  $\text{CoO}_2$ を得た。尚、焼成時間は各々10時間で、焼成は空気中で行った。

得られた正極活物質を用いて電池 1 A と同様の電池 8 B を作製した。

#### 比較例 9

水酸化アルミニウムの代わりに硫酸銅を用いたこと以外、比較例 8 と同様にして、正極活物質 ( $L_i_{0.85}Cu_{0.15}CoO_2$ )を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 9 B を作製した。

#### 比較例 10

水酸化アルミニウムの代わりに硫酸亜鉛を用いたこと以外、比較例 8 と同様にして、正極活物質 ( $L_i_{0.85}Zn_{0.15}CoO_2$ )を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 10 B を作製した。

#### 比較例 11

水酸化アルミニウムの代わりに硫酸マグネシウムを用いたこと以外、比較例 8 と同様にして、正極活物質 ( $L_i_{0.85}Mg_{0.15}CoO_2$ )を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 11 B を作製した。

#### 比較例 12

水酸化アルミニウムの代わりに硫酸カルシウムを用いたこと以外、比較例 8 と同様にして、正極活物質 ( $L_i_{0.85}Ca_{0.15}CoO_2$ )を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 12 B を作製した。

#### 比較例 13

水酸化アルミニウムの代わりに硫酸バリウムを用いたこと以外、比較例 8 と同様にして、正極活物質 ( $L_i_{0.85}Ba_{0.15}CoO_2$ )を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 13 B を作製した。

#### 比較例 1 4

水酸化アルミニウムの代わりに硫酸ストロンチウムを用いたこと以外、比較例 8 と同様にして、正極活物質  $(\text{Li}_{0.85}\text{Sr}_{0.15})\text{CoO}_2$ を得、これを用いて電池 1 A と同様の電池 1 4 B を作製した。

#### 比較例 1 5

炭酸リチウムと水酸化コバルトとを、リチウムとコバルトのモル比が等モルになるように混合し、実施例 1 と同様の条件で正極活物質  $\text{LiCoO}_2$ を合成し、これを用いて電池 1 A と同様の電池 1 5 B を作製した。

#### [電池の評価]

本発明の実施例の電池 1 A ~ 2 1 A および比較例の電池 1 B ~ 1 5 B の充放電サイクルを環境温度 20 ℃で行った。充電では、最大電流 600 mA、充電終止電圧 4.2 V の定電圧充電を 2 時間行った。放電は、電流値 600 mA、放電終止電圧 3.0 V の定電流で行った。

1 サイクル目の電池容量に対する 300 サイクル経過後の電池容量の比率を、容量維持率として百分率で求めた。また、充放電サイクル前後の電池の厚みの増加を求めた。結果を表 1 に示す。

表 1

電池	添加元素	正極活物質の組成	容量維持率 [%]	厚み増加 [mm]
1 A	Al	(Li <sub>0.95</sub> Al <sub>0.05</sub> ) (Co <sub>0.9</sub> Al <sub>0.1</sub> ) O <sub>2</sub>	92	0.010
2 A	Cu	(Li <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> ) (Co <sub>0.9</sub> Cu <sub>0.1</sub> ) O <sub>2</sub>	92	0.008
3 A	Zn	(Li <sub>0.95</sub> Zn <sub>0.05</sub> ) (Co <sub>0.9</sub> Zn <sub>0.1</sub> ) O <sub>2</sub>	90	0.013
4 A	Mg	(Li <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> ) (Co <sub>0.9</sub> Mg <sub>0.1</sub> ) O <sub>2</sub>	91	0.006
5 A	Ca	(Li <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> ) (Co <sub>0.9</sub> Ca <sub>0.1</sub> ) O <sub>2</sub>	92	0.017
6 A	Ba	(Li <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) (Co <sub>0.9</sub> Ba <sub>0.1</sub> ) O <sub>2</sub>	89	0.017
7 A	Sr	(Li <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> ) (Co <sub>0.9</sub> Sr <sub>0.1</sub> ) O <sub>2</sub>	92	0.015
8 A	Al	(Li <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> ) (Co <sub>0.99</sub> Al <sub>0.01</sub> ) O <sub>2</sub>	90	0.062
9 A	Cu	(Li <sub>0.99</sub> Cu <sub>0.01</sub> ) (Co <sub>0.99</sub> Cu <sub>0.01</sub> ) O <sub>2</sub>	89	0.058
10 A	Zn	(Li <sub>0.99</sub> Zn <sub>0.01</sub> ) (Co <sub>0.99</sub> Zn <sub>0.01</sub> ) O <sub>2</sub>	88	0.062
11 A	Mg	(Li <sub>0.99</sub> Mg <sub>0.01</sub> ) (Co <sub>0.99</sub> Mg <sub>0.01</sub> ) O <sub>2</sub>	89	0.055
12 A	Ca	(Li <sub>0.99</sub> Ca <sub>0.01</sub> ) (Co <sub>0.99</sub> Ca <sub>0.01</sub> ) O <sub>2</sub>	88	0.069
13 A	Ba	(Li <sub>0.99</sub> Ba <sub>0.01</sub> ) (Co <sub>0.99</sub> Ba <sub>0.01</sub> ) O <sub>2</sub>	88	0.070
14 A	Sr	(Li <sub>0.99</sub> Sr <sub>0.01</sub> ) (Co <sub>0.99</sub> Sr <sub>0.01</sub> ) O <sub>2</sub>	90	0.060
15 A	Al	(Li <sub>0.97</sub> Al <sub>0.03</sub> ) (Co <sub>0.95</sub> Al <sub>0.05</sub> ) O <sub>2</sub>	91	0.030
16 A	Cu	(Li <sub>0.97</sub> Cu <sub>0.03</sub> ) (Co <sub>0.95</sub> Cu <sub>0.05</sub> ) O <sub>2</sub>	91	0.029
17 A	Zn	(Li <sub>0.97</sub> Zn <sub>0.03</sub> ) (Co <sub>0.95</sub> Zn <sub>0.05</sub> ) O <sub>2</sub>	89	0.032
18 A	Mg	(Li <sub>0.97</sub> Mg <sub>0.03</sub> ) (Co <sub>0.95</sub> Mg <sub>0.05</sub> ) O <sub>2</sub>	90	0.025
19 A	Ca	(Li <sub>0.97</sub> Ca <sub>0.03</sub> ) (Co <sub>0.95</sub> Ca <sub>0.05</sub> ) O <sub>2</sub>	90	0.038
20 A	Ba	(Li <sub>0.97</sub> Ba <sub>0.03</sub> ) (Co <sub>0.95</sub> Ba <sub>0.05</sub> ) O <sub>2</sub>	89	0.038
21 A	Sr	(Li <sub>0.97</sub> Sr <sub>0.03</sub> ) (Co <sub>0.95</sub> Sr <sub>0.05</sub> ) O <sub>2</sub>	91	0.037
1 B	Al	Li (Co <sub>0.85</sub> Al <sub>0.15</sub> ) O <sub>2</sub>	82	0.22
2 B	Cu	Li (Co <sub>0.85</sub> Cu <sub>0.15</sub> ) O <sub>2</sub>	80	0.20
3 B	Zn	Li (Co <sub>0.85</sub> Zn <sub>0.15</sub> ) O <sub>2</sub>	78	0.25
4 B	Mg	Li (Co <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> ) O <sub>2</sub>	80	0.19
5 B	Ca	Li (Co <sub>0.85</sub> Ca <sub>0.15</sub> ) O <sub>2</sub>	81	0.27
6 B	Ba	Li (Co <sub>0.85</sub> Ba <sub>0.15</sub> ) O <sub>2</sub>	79	0.26
7 B	Sr	Li (Co <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> ) O <sub>2</sub>	82	0.22
8 B	Al	(Li <sub>0.85</sub> Al <sub>0.15</sub> ) CoO <sub>2</sub>	84	0.19
9 B	Cu	(Li <sub>0.85</sub> Cu <sub>0.15</sub> ) CoO <sub>2</sub>	81	0.17
10 B	Zn	(Li <sub>0.85</sub> Zn <sub>0.15</sub> ) CoO <sub>2</sub>	80	0.21
11 B	Mg	(Li <sub>0.85</sub> Mg <sub>0.15</sub> ) CoO <sub>2</sub>	82	0.23
12 B	Ca	(Li <sub>0.85</sub> Ca <sub>0.15</sub> ) CoO <sub>2</sub>	82	0.24
13 B	Ba	(Li <sub>0.85</sub> Ba <sub>0.15</sub> ) CoO <sub>2</sub>	81	0.25
14 B	Sr	(Li <sub>0.85</sub> Sr <sub>0.15</sub> ) CoO <sub>2</sub>	84	0.18
15 B	なし	LiCoO <sub>2</sub>	74	0.32

電池 1 B ~ 7 B と電池 1 5 B との比較、および電池 8 B ~ 1 4 B と電池 1 5 との比較より、LiCoO<sub>2</sub>中のリチウム、コバルトのどちらか一方の一部を他の元素で置換することにより、ある程度、容量維持率が改善され、電池の厚みの増加も抑制されることがわかる。

電池 1 A ~ 2 1 A と電池 1 B ~ 1 4 B との比較より、LiCoO<sub>2</sub>中のリチウム、コバルトのどちらか一方の一部を他の元素で置換するよりも、リチウムとコバルトの両方の一部を置換する方が、効果的であることがわかる。

電池 8 A ~ 1 4 A と電池 1 B ~ 1 4 B の比較より、リチウムとコバルトの両方の一部を少量の他の元素で置換する方が、リチウム、コバルトのどちらか一方の一部を多く置換するよりも、効果的であることがわかる。

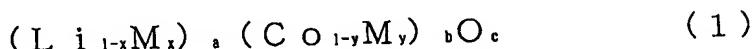
さらに、本発明の正極活物質を用いた電池は、充電状態および充放電サイクル経過後の電池を用いた昇温試験、高温での信頼性試験においても、比較例の電池に比べて、大きな改善が見られ、異常環境下での電池の信頼性が大きい。

#### 産業上の利用の可能性

本発明によれば、充放電サイクルの繰り返しによる厚みの増加や放電容量の低下が抑制され、かつ、熱安定性が向上した非水電解質二次電池を与える正極活物質を得ることができる。

## 請 求 の 範 囲

1.  $\text{LiCoO}_2$  の結晶構造においてリチウムの一部およびコバルトの一部を元素Mで置換した一般式(1)：



で表される複合酸化物からなり、

元素Mは、Al、Cu、Zn、Mg、Ca、BaおよびSrよりなる群から選ばれた少なくとも1種であり、

$$0.02 \leq x + y \leq 0.15,$$

$$0.90 \leq a/b \leq 1.10,$$

$$1.8 \leq c \leq 2.2$$

を満たす非水電解質二次電池用正極活物質。

2. 前記複合酸化物が、空間群R3-mの $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>型層状構造を有する請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

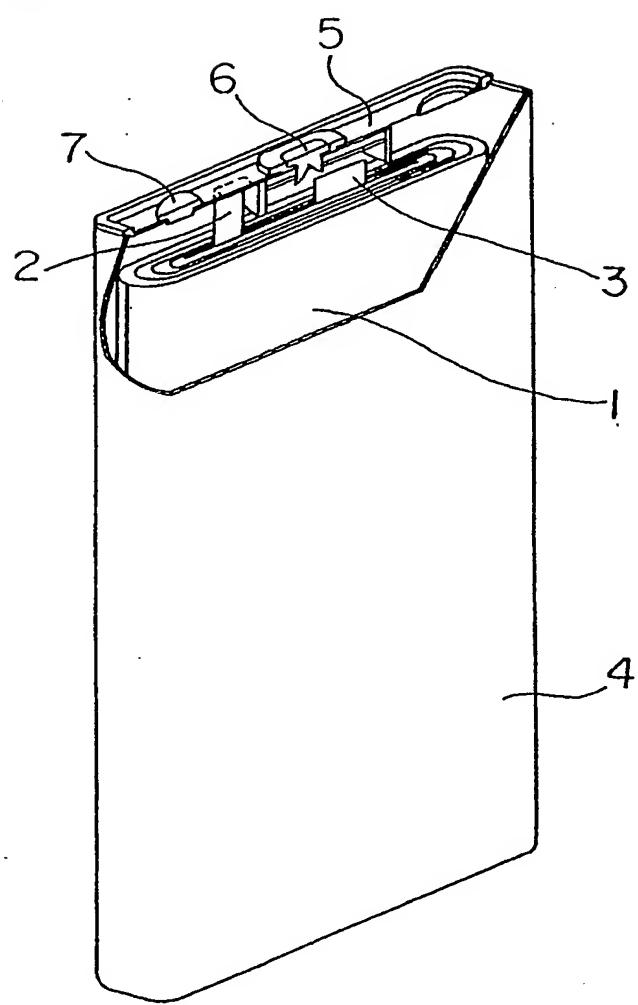
3. 前記複合酸化物の平均粒子径が、5~20  $\mu\text{m}$ である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

4. 前記複合酸化物の比表面積が、0.3~1.2  $\text{m}^2/\text{g}$ である請求の範囲第1項記載の非水電解質二次電池用正極活物質。

5. 請求の範囲第1項~第4項のいずれかに記載の正極活物質からなる正極と、金属リチウムまたはリチウムの吸蔵・放出が可能な材料からなる負極と、非水電解質とを備えた非水電解質二次電池。

1/1

FIG. 1



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP01/10559

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 4/02, 10/40

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> H01M4/58, 4/02, 10/40Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2002  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2002 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2002

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 11-7958 A (Sony Corporation), 12 January, 1999 (12.01.1999) (Family: none)	1-5
A	JP 6-168722 A (Japan Storage Battery Co., Ltd.), 14 June, 1994 (14.06.1994) (Family: none)	1-5
A	JP 5-242891 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 21 September, 1993 (21.09.1993) (Family: none)	1-5
A	JP 2000-123834 A (GS Melcotec K.K.), 28 April, 2000 (28.04.2000), (Family: none)	1-5
A	JP 10-241691 A (Hitachi, Ltd.), 11 September, 1998 (11.09.1998), (Family: none)	1-5
A	JP 9-274917 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 21 October, 1997 (21.10.1997), (Family: none)	1-5

 Further documents are listed in the continuation of Box C. See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:  
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance  
 "B" earlier document but published on or after the international filing date  
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)  
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art  
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
08 February, 2002 (08.02.02)Date of mailing of the international search report  
19 February, 2002 (19.02.02)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP01/10559

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-190907 A (Hitachi, Ltd.), 23 July, 1996 (23.07.1996), (Family: none)	1-5
A	JP 4-171659 A (Matsushita Electric Ind. Co., Ltd.), 18 June, 1992 (18.06.1992), (Family: none)	1-5

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/58, 4/02, 10/40

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl' H01M4/58, 4/02, 10/40

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年  
 日本国公開実用新案公報 1971-2002年  
 日本国実用新案登録公報 1996-2002年  
 日本国登録実用新案公報 1994-2002年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 11-7958 A(ソニー株式会社), 1999.01.12 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 6-168722 A(日本電池株式会社), 1994.06.14 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 5-242891 A(三洋電機株式会社), 1993.09.21 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 2000-123834 A(ジーエス・マルコテック株式会社), 2000.04.28 (ファミリーなし)	1-5

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す  
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日  
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行  
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する  
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

## の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって  
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論  
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明  
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以  
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに  
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

## 国際調査を完了した日

08.02.02

## 国際調査報告の発送日

19.02.02

## 国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

## 特許庁審査官 (権限のある職員)

高木 正博

4 X 9541



電話番号 03-3581-1101 内線 3477

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
A	JP 10-241691 A(株式会社日立製作所), 1998. 09. 11 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 9-274917 A(松下電器産業株式会社), 1997. 10. 21 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 8-190907 A(株式会社日立製作所), 1996. 07. 23 (ファミリーなし)	1-5
A	JP 4-171659 A(松下電器産業株式会社), 1992. 06. 18 (ファミリーなし)	1-5